

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>A61K 7/42, 7/48</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 97/02806</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 30 janvier 1997 (30.01.97)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR96/00922 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 14 juin 1996 (14.06.96) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 95/08563 13 juillet 1995 (13.07.95) FR <b>(71) Déposant:</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs:</b> HANSENNE, Isabelle; 156, rue Legendre, F-75017 Paris (FR). RIBERY, Delphine; 116, rue Louis-Rouquier, F-92300 Levallois-Perret (FR). GUILLEMOT, Laure; 8, rue Klock, F-92110 Clichy (FR). <b>(74) Mandataire:</b> ANDRAL, Christophe; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX.  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> ANHYDROUS COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING TiO <sub>2</sub> NANOPIGMENTS AND FLEXIBLE HOLLOW MICROSPHERES <b>(54) Titre:</b> COMPOSITIONS COSMETIQUES ANHYDRES CONTENANT DES NANOPIGMENTS DE TiO <sub>2</sub> ET DES MICROSPHERES CREUSES DEFORMABLES <b>(57) Abstract</b> <p>A novel topical anhydrous composition particularly useful for protecting skin and/or hair from ultraviolet radiation, and the use thereof in cosmetics, are disclosed. The composition comprises a cosmetically acceptable carrier consisting of a fatty phase and containing at least one titanium oxide nanopigment and flexible hollow microspheres of an expanded vinylidene chloride-acrylonitrile or vinylidene chloride-acrylonitrile-methacrylate copolymer.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>La présente invention concerne une nouvelle composition anhydre à usage topique plus particulièrement destinée à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet ainsi que son utilisation dans le domaine cosmétique. Cette composition contient, dans un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase grasse, au moins un nanopigment d'oxyde de titane et des microsphères creuses déformables d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**COMPOSITIONS COSMETIQUES ANHYDRES CONTENANT DES  
NANOPIGMENTS DE  $\text{TiO}_2$  ET DES MICROSPHERES CREUSES  
DEFORMABLES**

5

La présente invention concerne une nouvelle composition anhydre à usage topique plus particulièrement destinée à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet ainsi que son utilisation dans le domaine cosmétique. Cette composition contient dans un support cosmétique  
10 constitué d'une phase grasse au moins un nanopigment d'oxyde de titane et des microsphères creuses déformables d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate.

15

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui  
20 peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles  
25 d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et  
30 peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

Pour filtrer les rayonnements UV-A et UV-B, il existe sur le marché différents types de filtres solaires : les pigments minéraux et les filtres organiques. Ces filtres doivent pouvoir absorber ou bloquer les rayons nocifs du soleil tout en restant inoffensifs pour l'utilisateur.

5

Ainsi, de nombreux filtres organiques solaires capables d'absorber plus ou moins sélectivement les rayons UV nocifs ont été proposés à ce jour dans le domaine de la cosmétique. Pour diverses raisons, ces filtres ne donnent cependant pas entièrement satisfaction.

10

C'est pourquoi on cherche de plus en plus à éviter l'emploi de ces filtres organiques en privilégiant l'utilisation des pigments minéraux, qui jouent également le rôle de filtres solaires, principalement par diffusion / réflexion des UV, tout en apportant une sécurité plus grande pour l'utilisateur.

15

A ce titre, le pigment minéral le plus courant utilisé à ce jour est l'oxyde de titane de qualité nanopigmentaire, dont les propriétés filtrantes sont bien connues.

20

Toutefois, il est également bien connu que le  $\text{TiO}_2$ , compte tenu de son caractère hydrophile, a tendance à être facilement éliminé par l'eau lors d'une baignade ou d'une douche par exemple, réduisant par là l'efficacité de la composition le contenant. Afin d'éviter cet inconvénient et d'augmenter la rémanence à l'eau du  $\text{TiO}_2$ , on cherche de plus en plus à préparer des produits parfaitement anhydres, en particulier des crèmes anhydres.

25

Par ailleurs, il est nécessaire, afin d'obtenir des facteurs de protection convenables, de pouvoir introduire dans les compositions solaires des pourcentages élevés en  $\text{TiO}_2$ , en particulier supérieurs à 5% en poids.

30

Mais, avec de telles teneurs en  $\text{TiO}_2$ , on observe une instabilité à la lumière des compositions contenant ces pigments dans un milieu sans oxygène, qui se manifeste par l'apparition d'une coloration bleue. Cette photocoloration, connue

sous le nom de photobleuissement, n'est évidemment pas souhaitable d'un point de vue esthétique.

Un autre problème observé avec les compositions contenant des teneurs élevées en  $\text{TiO}_2$  nanopigmentaire est l'apparition d'un blanchiment lorsqu'on les applique sur la peau. Ce phénomène n'est pas non plus souhaitable d'un point de vue esthétique.

Ainsi, il existe encore à ce jour un fort besoin quant à pouvoir disposer de compositions solaires anhydres contenant du  $\text{TiO}_2$ , qui ne présentent pas, ou du moins de manière limitée, les phénomènes de photobleuissement et de blanchiment évoqués ci-dessus.

La présente invention vise à la satisfaction d'un tel besoin.

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a maintenant découvert que l'introduction de microsphères creuses déformables dans une composition anhydre contenant des nanopigments de  $\text{TiO}_2$  réduisait significativement les phénomènes de photobleuissement dû aux UV et de blanchiment de la composition lors de son application sur la peau.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques anhydres, en particulier antisolaires, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase grasse, au moins un nanopigment d'oxyde de titane et des microsphères creuses déformables d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate.

De préférence, ces compositions se présentent sous la forme de crèmes ou de laits ayant une viscosité suffisante pour maintenir en dispersion de manière stable les nanopigments.

- 5 Les compositions conformes à l'invention présentent de nombreux avantages.

Tout d'abord, le photobleuissement observé lors d'une exposition de ces compositions à la lumière en l'absence d'oxygène est très faible, voire nul.

- 10 Ensuite, ces compositions présentent également l'avantage de ne blanchir que très faiblement lors de leur application sur la peau.

- Les compositions selon l'invention présentent en outre un facteur de protection solaire élevé, compte tenu du fait que des teneurs très élevées en  $\text{TiO}_2$  peuvent y  
15 être introduites.

- Enfin, les compositions conformes à l'invention présentent une stabilité de améliorée, et l'effet gras et collant attaché en général aux produits anhydres est également fortement diminué.

20

L'invention concerne également l'utilisation de ces compositions comme, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux.

- 25 Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, consistant à appliquer sur ces derniers une quantité efficace d'une composition telle que définie ci-dessus.

- 30 Les nanopigments mis en oeuvre dans les compositions selon l'invention sont des nanopigments d'oxyde de titane connus en soi, habituellement utilisés dans le domaine cosmétique, qui peuvent être traités ou non traités. L'oxyde de titane

peut se présenter sous forme rutil, anatase ou amorphe, mais de préférence sous forme rutil et/ou anatase.

Par nanopigments, on entend des pigments dont la taille moyenne des particules  
5 élémentaires est comprise entre 5 et 100 nm.

Les nanopigments traités peuvent par exemple être traités par l'alumine, la silice, les composés de l'aluminium, les composés du silicium, les composés du sodium, les oxydes de fer, les esters de fer, l'acide stéarique, la glycérine.

10

Plus particulièrement, les nanopigments traités peuvent être des oxydes de titane traités par :

- la silice et l'alumine tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500  
15 SA » et « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA » de la société TAYCA, et les produits « TIOVEIL Fin », « TIOVEIL OP », « TIOVEIL MOTG » et « TIOVEIL IPM » de la société TIOXIDE,
- l'alumine et le stéarate d'aluminium tels que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T » de la société TAYCA,
- 20 - l'alumine et le laurate d'aluminium tels que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S » de la société TAYCA,
- des oxydes de fer et le stéarate de fer tels que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F » de la société TAYCA,
- la silice, l'alumine et la silicone tels que les produits « MICROTITANIUM  
25 DIOXIDE MT 100 SAS », « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS » et « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS » de la société TAYCA,
- l'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W » de la société TAYCA,
- l'octyltriméthoxysilane tels que le produit « T-805 » de la société DEGUSSA,
- 30 - l'alumine et l'acide stéarique tels que le produit « UVT-M160 » de la société KEMIRA,
- l'alumine et la glycérine tels que le produit « UVT-M212 » de la société KEMIRA,



- l'alumine et la silicone tels que le produit « UVT-M262 » de la société KEMIRA.

Les oxydes de titane non traités peuvent par exemple être ceux vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales « MICROTITANIUM  
5 DIOXIDE MT 500 B » ou « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 B ».

Le ou les nanopigments d'oxyde de titane peuvent être présents dans la composition selon l'invention dans une proportion comprise entre 1 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence, entre 2 et 25%  
10 en poids par rapport au poids total de la composition.

Grâce à l'invention, on peut sans problème introduire des quantités relativement élevées de  $\text{TiO}_2$ , en particulier supérieures à 5% en poids, ou encore supérieures à 10% en poids, ou même supérieures à 15% en poids, et ceci sans être pénalisé  
15 par les problèmes de rémanence à l'eau, photobleuissement, et blanchiment évoqués ci-avant.

Une des caractéristiques essentielles des compositions selon l'invention est la présence de particules creuses déformables d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate. Par "déformable", il faut comprendre que les particules sont souples et élastiques : après écrasement, elles reprennent leur forme initiale.  
20

Ces particules creuses ont généralement une granulométrie allant de 1  $\mu\text{m}$  à 250  $\mu\text{m}$ . De façon avantageuse, ces particules ont une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . En effet, plus les particules sont fines, plus la composition est douce à l'application. De préférence, les particules ont une granulométrie allant de 10  $\mu\text{m}$  à 60  $\mu\text{m}$ .  
25

De façon avantageuse, les particules ont une masse volumique allant de 15  $\text{kg/m}^3$  à 200  $\text{kg/m}^3$  et mieux supérieure à 40  $\text{kg/m}^3$  et/ou inférieure à 100  $\text{kg/m}^3$  et notamment allant de 60  $\text{kg/m}^3$  à 80  $\text{kg/m}^3$ .  
30

On peut, par exemple, utiliser un copolymère contenant : de 1 % à 60 % de motifs dérivés du chlorure de vinylidène, de 20 % à 90 % de motifs dérivés d'acrylonitrile et de 1 % à 50 % de motifs dérivés d'un monomère acrylique, la somme des pourcentages (en poids) étant égale à 100. Le monomère acrylique est par exemple un acrylate ou méthacrylate de méthyle et, en particulier le méthacrylate. Ces particules se présentent notamment à l'état sec ou hydraté.

Ce copolymère est non toxique et non irritant pour la peau.

10 De préférence, les particules se présentent sous forme de microsphères.

Les particules de l'invention peuvent être obtenues, par exemple, selon les procédés des brevets et demandes de brevet EP-56 219, EP-348 372, EP-486 080, EP-320 473, EP-112 807 et US-3 615 972.

15

La cavité interne des particules contient en principe un gaz qui peut être de l'air, de l'azote ou un hydrocarbure comme l'isobutane ou l'isopentane.

Les particules creuses utilisables dans l'invention sont en particulier celles vendues sous la marque Expancel par la Société Nobel Casco telles que l'Expancel 551 DE 20 de granulométrie de 30  $\mu\text{m}$  et de masse volumique de 65  $\text{kg/m}^3$  environ ; l'Expancel 551 DE 50 de granulométrie de 40  $\mu\text{m}$ .

Dans les compositions de l'invention, on utilise de préférence de 0,2 % à 3 % en poids de particules et mieux de 0,5 % à 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans les compositions selon l'invention, la phase grasse contient des composés classiquement utilisés dans le domaine de la fabrication des compositions cosmétiques anhydres tels que notamment des huiles, des composés cireux, des émulsionnants, des gélifiants.

Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.

- 5 Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (vaseline), végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis), synthétiques comme le perhydrosqualène; les alcools, les acides ou les esters gras (palmitate d'octyle, lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique); les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; les huiles siliconées
- 10 (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées; les polyalkylènes. De préférence, les huiles sont des polyalkylènes tels que les polybutènes ou par exemple le polydécène hydrogéné vendu sous la dénomination commerciale « Silkflo S 366 NF » par Albemarle. On peut également utiliser le palmitate d'isopropyle vendu sous la dénomination commerciale « Estol 1517 » par
- 15 Unichema.

- Comme composés cireux, on peut citer l'huile de jojoba, la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée. De préférence, la cire utilisée est l'huile de ricin hydrogénée vendue sous la dénomination commerciale
- 20 « Cutina HR » par Henkel.

- Comme émulsionnant, on peut utiliser les esters d'acides gras et de polyéthylène glycol (PEG), les esters d'acides gras et de glycérol (stéarate de glycéryle) ou les esters d'acides gras et de sucre (stéarate de sorbitane), ainsi que leurs dérivés
- 25 polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés, les cyclométhicones et diméthicones copolyols, les tensioactifs anioniques (alkylphosphate de K ou de Na), les alcools gras polyalcoylés.
- De préférence, on utilise les alcools gras polyalcoylés tels que les alcools butyliques oxypropylénés, les alcools capryliques oxyéthylénés, les alcools
- 30 cétyliques oxyéthylénés.

Un émulsionnant convenant particulièrement bien pour les compositions selon l'invention est l'alcool butylique oxypropyléné 14 OP (oxypropylène) vendu sous la dénomination commerciale « Ucon Fluid AP » par Amerchol.

- 5 Comme gélifiants, on peut citer les argiles modifiées (bentones), les sels métalliques d'acides gras (stéarate d'aluminium), les copolymères éthylène/acrylate, les silices, les polyéthylènes, les silicates de calcium ou encore l'éthylcellulose.
- 10 De préférence, la phase grasse a une viscosité suffisante pour maintenir en dispersion de manière stable les nanopigments.

Les compositions de l'invention peuvent éventuellement contenir des filtres organiques, ainsi que d'autres types de pigments minéraux.

15

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires évoqués ci-avant et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, et notamment de réduction des phénomènes de photobleuissement et de blanchiment, attachées intrinsèquement à la composition

20 conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

De préférence, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une crème anhydre.

25

- Les compositions selon l'invention présentent généralement un facteur de protection solaire d'au moins 4, de préférence d'au moins 10, et encore plus préférentiellement d'au moins 20, le facteur de protection solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire
- 30 pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

### **EXEMPLE 1:**

5

On a réalisé des tests comparatifs afin de mettre en évidence l'amélioration apportée par l'utilisation de microsphères creuses déformables d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate, dans une composition solaire anhydre  
10 contenant du  $\text{TiO}_2$ .

Pour cela, on a réalisé une crème anhydre contenant un certain pourcentage x d'Expancel et 20% d'oxyde de titane, dans un support composé d'un alcool gras polyalcoxylé (alcool butylique oxypropyléné), d'un corps gras de la classe des  
15 esters (palmitate d'isopropyle), d'une cire dont le point de fusion est compris entre 60 et 80°C (huile de ricin hydrogénée), d'un corps gras épaississant (monostéarate de glycérol) et d'une huile (polydécène hydrogéné).

On a ainsi réalisé cinq crèmes différentes A, B, C, D et E en faisant varier la  
20 teneur x de 0 à 2%.

Pour ces cinq crèmes, le photobleuissement a été évalué selon le protocole suivant : les compositions ont été introduites dans des boîtes en plastique transparentes aux UV ( boîtes polystyrène cristal 50x40x6 cm<sup>3</sup>) et exposées aux  
25 UV (SUNTEST CPS Heraeus) pendant 1H. Les mesures colorimétriques ont été effectuées à l'aide d'un colorimètre Minolta CM1000 : une première mesure a été relevée juste avant l'exposition aux UV (T0) et une deuxième après une heure d'exposition aux UV (T1H).

30 Les résultats sont exprimés dans le système (L, a, b) dans lequel L représente la luminance, a représente l'axe rouge-vert (-a = vert, +a = rouge) et b représente l'axe jaune-bleu (-b =bleu, +b =jaune).

- Pour l'évaluation du photobleuissement, on s'intéresse à  $\Delta b$ , qui mesure la variation de la couleur bleue, à  $\Delta L$ , qui mesure le noircissement de la composition et à  $\Delta E$ , qui mesure la variation de couleur totale. Plus précisément,  $\Delta b$  et  $\Delta L$  sont définis par  $\Delta b = b_{T1H} - b_{T0}$  et  $\Delta L = L_{T1H} - L_{T0}$ . Plus  $\Delta b$  est faible, plus la protection contre le photobleuissement est efficace.
- 5  $\Delta E$  est calculé à partir des variations  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  et  $\Delta b$  selon la formule suivante :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

10

Pour l'évaluation du blanchiment, des tests ont été réalisés sur cinq modèles. L'intensité du blanchiment ( $I_b$ ) est mesurée selon une échelle graduée de 0 à 5. La valeur 0 correspond à une composition très blanchissante tandis que la valeur 5 correspond à une composition très peu blanchissante.

15

Les résultats sont consignés dans le tableau (I) suivant :

Tableau (I)

20

Formule	x%	$\Delta L$	$\Delta b$	$\Delta E$	$I_b$
A (comparatif)	0	10,7	7,7	13,60	2
B	0,2	8,0	4,45	9,55	2,9
C	0,5	3,15	0,27	3,30	2,8
D	1	4,6	0,95	4,80	3,6
E	2	2,75	0,14	2,80	3,7

Ces résultats montrent clairement que l'introduction de microsphères creuses déformables d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile

ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate au sein d'une crème anhydre comportant un oxyde de titane diminue significativement le photobleuissement dû à la présence dudit oxyde de titane ainsi que le blanchiment de la composition lors de l'application de cette dernière sur la peau.

5

Par ailleurs, les compositions B à E, conformes à l'invention, se sont révélées très stables.

## 10 EXEMPLE 2 :

La composition suivante donne un exemple concret d'une crème solaire anhydre haute protection conforme à l'invention. Les quantités sont exprimées en % de poids par rapport au poids total de la composition :

15

### Phase A :

- alcool butylique oxypropyléné 14 OP vendu sous  
20 la dénomination commerciale « Ucon Fluid AP » par Amerchol 12%  
(émulsionnant)
- palmitate d'isopropyle vendu sous la dénomination commerciale  
« Estol 1517 » par Unichema 12%  
25
- huile de ricin hydrogénée vendue sous la dénomination  
commerciale « Cutina HR » par Henkel 7,5%
- 30 - monostéarate de glycérol vendu sous la dénomination  
commerciale « Tegin 90 » par Goldschmidt 0,25%

Phase B :

- oxyde de titane vendu sous la dénomination commerciale  
« MT 100T » par Tayca 20%
- 5 - silicate de magnésium vendu sous la dénomination  
commerciale « Talc Luzenac 15 M00 » par Luzenac 5%
- 10 - microsphères expansées de copolymère chlorure  
de vinylidène / acrylonitrile / méthacrylate de méthyle  
contenant de l'isobutane vendu sous la dénomination  
commerciale « Expancel 551 DE » par Nobel Casto 0,5%
- 15 - polydécène hydrogéné (PM 549) vendu sous la  
dénomination commerciale « Silkflo S 366 NF »  
par Albemarle qsp 100%

20 Cette crème a été réalisée de la façon suivante : on a chauffé la phase A à 90°C  
afin de l'homogénéiser. Puis on a préparé la pâte pigmentaire en mélangeant  
l'oxyde de titane au polydécène hydrogéné. On a ajouté à ce mélange le talc puis  
l'Expancel. La phase B ainsi réalisée a été chauffée à 90°C. Puis on a mélangé  
les deux phases A et B au Rayneri. Une fois le mélange pris en masse, on a de  
nouveau chauffé à 90°C. Puis on a turbiné le mélange au Turrax pendant 10  
25 minutes. On a ensuite laissé refroidir la crème à température ambiante sous  
agitation Rayneri.

30 Cette crème présente un facteur de protection solaire de 30, est très faiblement  
sujette au photobleuissement et ne blanchit pratiquement pas lorsqu'on l'applique  
sur la peau.

Elle est par ailleurs très stable.



## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique anhydre, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase grasse, au moins un nanopigment d'oxyde de titane et des microsphères creuses déformables d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les microsphères ont une granulométrie allant de 1  $\mu\text{m}$  à 250  $\mu\text{m}$ .
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que les microsphères ont une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$ .
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les microsphères ont une granulométrie allant de 10  $\mu\text{m}$  à 60  $\mu\text{m}$ .
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les microsphères ont une masse volumique allant de 15  $\text{kg/m}^3$  à 200  $\text{kg/m}^3$ .
6. Composition selon revendication 5, caractérisée en ce que les microsphères ont une masse volumique allant de 40  $\text{kg/m}^3$  à 100  $\text{kg/m}^3$ .
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nanopigment d'oxyde de titane est choisi parmi les oxydes de titane traités par l'alumine, la silice, les composés de l'aluminium, les composés du silicium, les composés du sodium, les oxydes de fer, les esters de fer, l'acide stéarique, la glycérine.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les microsphères représentent de 0,1 % à 3 % du poids total de la composition.
- 5 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que les microsphères représentent de 0,5 % à 1,5 % du poids total de la composition.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les nanopigments d'oxyde de titane sont présents dans la composition dans une proportion comprise entre 1 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les nanopigments d'oxyde de titane sont présents dans la composition dans une proportion comprise entre 2 et 25% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les nanopigments d'oxyde de titane sont présents dans la composition dans une proportion d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le ou les nanopigments d'oxyde de titane sont présents dans la composition dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les nanopigments d'oxyde de titane sont présents dans la composition dans une proportion d'au moins 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite phase grasse a une viscosité suffisante pour maintenir en dispersion de manière stable lesdits nanopigments.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite phase grasse comprend au moins une huile choisie parmi les huiles minérales (vaseline), végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis), synthétiques comme le perhydrosqualène;
- 5 les alcools, les acides ou les esters gras (palmitate d'octyle, lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique); les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; les huiles siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées; les polyalkylènes.
- 10 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite phase grasse comprend au moins une cire choisie parmi l'huile de jojoba, la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.
- 15 18. Utilisation des compositions définies à l'une quelconque des revendications 1 à 17 comme, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux.
- 20 19. Procédé de traitement cosmétique, en particulier pour la photoprotection de la peau ou des cheveux consistant à appliquer sur ces derniers une quantité efficace d'une composition définie à l'une des revendications 1 à 17.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/42 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,92 21315 (L'OREAL) 10 December 1992 * Abstract * * Claims *	1
A	WO,A,92 13517 (SUN SMART, INC.) 20 August 1992 * Abstract *	1
A	EP,A,0 523 294 (TAYCA CORPORATION) 20 January 1993 * Abstract *	1
A	FR,A,2 622 441 (L'OREAL) 5 May 1989 *Abstract*	1
A	FR,A,2 622 440 (L'OREAL) 5 May 1989 *Abstract *	1
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 1996

Date of mailing of the international search report

26. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00922

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 18 (C-398) [2465] , 17 January 1987 & JP,A,61 194013 (TAISHO PHARMACEUTICAL CO. LTD) see abstract ---	1
A	EP,A,0 056 219 (KEMA NORD AB) 21 July 1982 cited in the application * Abstract *	1
A	EP,A,0 112 807 (KEMANORD AB) 4 July 1984 cited in the application * Abstract *	1
A	EP,A,0 320 473 (CASCO NOBEL AB) 14 June 1989 cited in the application * Abstract *	1
A	US,A,3 615 972 (DONALD S. MOREHOUSE,JR.) 26 October 1971 cited in the application * Abstract *	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00922

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9221315	10-12-92	FR-A- 2677246	11-12-92
		AU-B- 1912692	08-01-93
		DE-D- 69201564	06-04-95
		DE-T- 69201564	20-07-95
		EP-A- 0586484	16-03-94
		ES-T- 2068715	16-04-95
		JP-T- 6510747	01-12-94
-----			
WO-A-9213517	20-08-92	US-A- 5223250	29-06-93
		AU-B- 668862	23-05-96
		AU-B- 1565692	07-09-92
		EP-A- 0585239	09-03-94
		JP-T- 6509321	20-10-94
		US-A- 5531985	02-07-96
-----			
EP-A-0523294	20-01-93	NONE	
-----			
FR-A-2622441	05-05-89	LU-A- 87030	08-05-89
		BE-A- 1004752	26-01-93
		BE-A- 1003842	30-06-92
		CA-A- 1303998	23-06-92
		CA-A- 1313824	23-02-93
		CH-A- 676928	28-03-91
		CH-A- 676927	28-03-91
		DE-A- 3836630	11-05-89
		DE-A- 3836631	11-05-89
		FR-A- 2622440	05-05-89
		GB-A,B 2211409	05-07-89
		GB-A,B 2211736	12-07-89
		JP-A- 1149713	12-06-89
		US-A- 5427771	27-06-95
		US-A- 5000937	19-03-91
-----			
FR-A-2622440	05-05-89	LU-A- 87030	08-05-89
		BE-A- 1004752	26-01-93
		BE-A- 1003842	30-06-92
		CA-A- 1303998	23-06-92
		CA-A- 1313824	23-02-93
		CH-A- 676928	28-03-91
		CH-A- 676927	28-03-91

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00922

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2622440		DE-A- 3836630	11-05-89
		DE-A- 3836631	11-05-89
		FR-A- 2622441	05-05-89
		GB-A,B 2211409	05-07-89
		GB-A,B 2211736	12-07-89
		JP-A- 1149713	12-06-89
		US-A- 5427771	27-06-95
		US-A- 5000937	19-03-91
-----			
EP-A-0056219	21-07-82	SE-B- 439599	24-06-85
		CA-A- 1176417	23-10-84
		JP-C- 1381690	09-06-87
		JP-A- 57137323	24-08-82
		JP-B- 59053290	24-12-84
		US-A- 4397799	09-08-83
		-----	
EP-A-0112807	04-07-84	SE-B- 452471	30-11-87
		DE-A- 3374276	10-12-87
		SE-A- 8206733	27-05-84
		US-A- 4513106	23-04-85
-----			
EP-A-0320473	14-06-89	JP-A- 1156015	19-06-89
		SE-A- 8704389	10-05-89
-----			
US-A-3615972	26-10-71	NONE	
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des... Internationale No  
PCT/FR 96/00922

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/42 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,92 21315 (L'OREAL) 10 Décembre 1992 *Abrégé* *Revendications*	1
A	WO,A,92 13517 (SUN SMART, INC.) 20 Août 1992 *Abrégé*	1
A	EP,A,0 523 294 (TAYCA CORPORATION) 20 Janvier 1993 *Abrégé*	1
A	FR,A,2 622 441 (L'OREAL) 5 Mai 1989 *Abrégé*	1
A	FR,A,2 622 440 (L'OREAL) 5 Mai 1989 *Abrégé*	1
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*A\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 Juillet 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26.07.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luyten, H



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des c Internationale No  
PCT/FR 96/00922

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 18 (C-398) [2465] , 17 Janvier 1987 & JP,A,61 194013 (TAISHO PHARMACEUTICAL CO. LTD) voir abrégé	1
A	--- EP,A,0 056 219 (KEMA NORD AB) 21 Juillet 1982 cité dans la demande *Abrégé*	1
A	--- EP,A,0 112 807 (KEMANORD AB) 4 Juillet 1984 cité dans la demande *Abrégé*	1
A	--- EP,A,0 320 473 (CASCO NOBEL AB) 14 Juin 1989 cité dans la demande *Abrégé*	1
A	--- US,A,3 615 972 (DONALD S. MOREHOUSE, JR.) 26 Octobre 1971 cité dans la demande *Abrégé*	1
	-----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No  
PCT/FR 96/00922

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9221315	10-12-92	FR-A- 2677246	11-12-92
		AU-B- 1912692	08-01-93
		DE-D- 69201564	06-04-95
		DE-T- 69201564	20-07-95
		EP-A- 0586484	16-03-94
		ES-T- 2068715	16-04-95
		JP-T- 6510747	01-12-94
-----			
WO-A-9213517	20-08-92	US-A- 5223250	29-06-93
		AU-B- 668862	23-05-96
		AU-B- 1565692	07-09-92
		EP-A- 0585239	09-03-94
		JP-T- 6509321	20-10-94
		US-A- 5531985	02-07-96
-----			
EP-A-0523294	20-01-93	AUCUN	
-----			
FR-A-2622441	05-05-89	LU-A- 87030	08-05-89
		BE-A- 1004752	26-01-93
		BE-A- 1003842	30-06-92
		CA-A- 1303998	23-06-92
		CA-A- 1313824	23-02-93
		CH-A- 676928	28-03-91
		CH-A- 676927	28-03-91
		DE-A- 3836630	11-05-89
		DE-A- 3836631	11-05-89
		FR-A- 2622440	05-05-89
		GB-A,B 2211409	05-07-89
		GB-A,B 2211736	12-07-89
		JP-A- 1149713	12-06-89
		US-A- 5427771	27-06-95
		US-A- 5000937	19-03-91
-----			
FR-A-2622440	05-05-89	LU-A- 87030	08-05-89
		BE-A- 1004752	26-01-93
		BE-A- 1003842	30-06-92
		CA-A- 1303998	23-06-92
		CA-A- 1313824	23-02-93
		CH-A- 676928	28-03-91
		CH-A- 676927	28-03-91

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Doc: Internationale No  
PCT/FR 96/00922

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2622440		DE-A- 3836630	11-05-89
		DE-A- 3836631	11-05-89
		FR-A- 2622441	05-05-89
		GB-A, B 2211409	05-07-89
		GB-A, B 2211736	12-07-89
		JP-A- 1149713	12-06-89
		US-A- 5427771	27-06-95
		US-A- 5000937	19-03-91
-----			
EP-A-0056219	21-07-82	SE-B- 439599	24-06-85
		CA-A- 1176417	23-10-84
		JP-C- 1381690	09-06-87
		JP-A- 57137323	24-08-82
		JP-B- 59053290	24-12-84
		US-A- 4397799	09-08-83
-----			
EP-A-0112807	04-07-84	SE-B- 452471	30-11-87
		DE-A- 3374276	10-12-87
		SE-A- 8206733	27-05-84
		US-A- 4513106	23-04-85
-----			
EP-A-0320473	14-06-89	JP-A- 1156015	19-06-89
		SE-A- 8704389	10-05-89
-----			
US-A-3615972	26-10-71	AUCUN	
-----			